

[Document Name] Publication of Japanese Patent Application

[Publication Number] JP-A-53460/1998

[Publication Date] February 24, 1998

[Filling Number] 8-206066

5 [Filling Date] August 5, 1996

[Applicant for Patent]

[Identification Number] 596114831

[Domicile or Residence] 1-15 Haramatsu Cho, Tokoname City,

Aichi Pref., Japan

10 [Name] Mizuno Giken, Inc.

[Title of the Invention]

Thermal Shock Resistant Ceramic and Method of Producing The Same

15 [Abstract]

[Problem] A dense and extremely thermal-shock-resistant ceramic having a low thermal expansion property, and a method of producing a thermal shock resistant ceramic, capable of densifying and sintering a body at a temperature that is lower than the conventional sintering temperature, and of using more inexpensive raw materials are provided.

20 [Means for Solution] A sintered product having a water absorption of 3.0% or less is obtained by preparing a body having a composition of 30-75% by weight of lithium silicate raw material, 20-55% by weight of kaolin raw material, 1.5-10% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material, and 0-15% by weight in terms of SiO₂ of SiO₂ compound in addition to the SiO₂ component to be supplied by each above-mentioned raw material, forming the obtained body, and sintering the body at a sintering temperature of 1,300°C or less.

30

[Claims]

[Claim 1] A thermal shock resistant ceramic characterized in that the ceramic is a dense sintered body comprising 1.5-6.5% by weight of Li_2O , 1.0-10% by weight of MgO , 14-30% by weight of Al_2O_3 , and 58-83% by weight of SiO_2 in the oxide composition, and comprising low-expansion petalite and/or spodumene, and cordierite serving as a primary crystal phase.

[Claim 2] A thermal shock resistant ceramic according to Claim 1, comprising 1.5-2.4% by weight of Li_2O , 5.0-10% by weight of MgO , 20-30% by weight of Al_2O_3 , and 58-73% by weight of SiO_2 in the oxide composition.

[Claim 3] A thermal shock resistant ceramic according to Claim 1, comprising 2.4-3.5% by weight of Li_2O , 2.0-7.0% by weight of MgO , 17-27% by weight of Al_2O_3 , and 63-78% by weight of SiO_2 in the oxide composition.

[Claim 4] A thermal shock resistant ceramic according to Claim 1, comprising 3.5-4.5% by weight of Li_2O , 1.0-4.0% by weight of MgO , 14-24% by weight of Al_2O_3 , and 68-83% by weight of SiO_2 in the oxide composition.

[Claim 5] A method of producing a thermal shock resistant ceramic, characterized in that a dense sintered body is obtained by preparing a body having a composition of 30-75% by weight of lithium silicate raw material, 20-55% by weight of kaolin raw material, 1.5-10% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material, and 0-15% by weight in terms of SiO_2 of SiO_2 compound in addition to the SiO_2 component to be supplied by each above-mentioned raw material, forming the obtained body, and sintering the body at a temperature of 1,300°C or less.

[Claim 6] A method of producing a thermal shock resistant ceramic according to Claim 5, wherein the composition consists of 30-45% by weight of lithium silicate raw material, 35-55% by weight of kaolin raw material, and 5.0-10% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material.

[Claim 7] A method of producing a thermal shock resistant ceramic according to Claim 5, wherein the composition consists of 45-60% by weight of lithium silicate raw material, 25-45% by weight of kaolin raw material, and 4.0-7.5% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material.

[Claim 8] A method of producing a thermal shock resistant ceramic according to Claim 5, wherein the composition consists of 60-75% by weight of lithium silicate raw material, 20-35% by weight of kaolin raw material, and 1.5-6.0% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material.

[Claim 9] A method of producing a thermal shock resistant ceramic according to any one of Claims 5-8, wherein said lithium silicate raw material is petalite raw material or spodumene raw material.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to Which the Invention Pertains] The present invention relates to a thermal shock resistant ceramic having durability against rapid temperature change such as rapid heating or rapid cooling, and a method of producing the ceramic.

Particularly, the present invention relates to a dense thermal shock resistant ceramic that withstands the direct sinter heating by a microwave oven or a gas range, and is used as heatproof tableware or cookware for frozen storage of food.

[0002]

[Prior Art] Ceramics used for heatproof tableware or cookware of which durability to rapid temperature change such as this rapid heating or rapid cooling is required include a so-called lithia ceramic that contains petalite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$) crystals or spodumene ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) crystals, having a low coefficient of thermal expansion and serving as a primary component. This lithia ceramic usually uses a body obtained by mixing petalite raw material and kaolin raw material. The kaolin raw material

is used within the range of 30-60% by weight. When a high priority is given to the cost and the forming performance thereof, the amount of the material is increased, and when a low coefficient of thermal expansion is required, the amount thereof is reduced.

5 [0003] In order for the body obtained by mixing such the petalite raw material and the kaolin raw material to be sufficiently sintered for obtaining the dense lithia ceramic having, for instance, a water-absorption of 3.0% or less, high-temperature sintering at 1,350°C or more must be carried out. However, there
10 has been the problem of high operating costs in a kiln in which such the high-temperature sintering can be done. The kiln requires high construction costs, high fuel costs for heating thereof, and moreover expensive materials for kiln furniture such as sintering setters, poles, and table setters. Although the
15 thus obtained lithia ceramic has a coefficient of thermal expansion of about $15-40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, and the value is 1/2 or less of the coefficient of common pottery, further enhancement and improvement of the thermal shock resistance thereof have been desired.

20 [0004] Regarding the above-mentioned sintering temperature, attempts to use a kiln used for producing tiles, sanitary earthenware, or general earthenware, in which sintering of 1,300°C or less can be done, are being made, but only ceramics having a water absorption of 4% or more can be obtained thereby.

25 Therefore, a product, for instance, a container named as "earthen pot" reinforced by using means such as applying a glaze thereto to improve the water-resistance thereof because it has a large water-absorption and additionally increasing the wall thickness to improve the lack of strength thereof, is put into practical
30 use. However, because there occasionally occur accidents that water leaks through the cracks of the glaze thereon when being used, and that the container is broken because of the expansion of the water passed therethrough when being heated, the container

has been used for only a specific dish such as a hot-pot dish using a large heat capacity thereof, but it could not be widely used.

[0005] The improvement of decreasing the coefficient of thermal expansion of the dense ceramics obtained by using the above-mentioned petalite and kaolin as the raw material has been attempted. For instance, the improvement was meant to change the kaolin raw material to petalite or spodumene having a low coefficient of thermal expansion by adding lithium carbonate (Li_2CO_3) and quartz to the raw material. However, there occurred a problem that the body containing single lithium carbonate eroded the gypsum mold for forming the body and thereby shortened the life of the mold, or that blisters occurred thereon after sintering.

[0006] Moreover, in order to improve the performance of the body, a technology of calcinating a mixture of lithium carbonate and quartz having the predetermined ratio thereof to thereby obtain a solid product, then milling the obtained product, and using the obtained powder as the frit, was developed. However, there existed a problem that the product became very expensive because the lithium carbonate itself is extremely expensive, and in addition, the treatments of heating for calcination and of milling increased the cost.

[0007]

[Problem to be Solved by the Invention] The present invention has been accomplished to solve the above-described problem. The invention provides a dense and extremely thermal-shock-resistant ceramic having a low thermal expansion property, and at the same time the invention provides a method of producing a thermal shock resistant ceramic, capable of densifying and sintering a body at a temperature that is lower than the conventional sintering temperature, and using more inexpensive raw materials.

[0008]

[Means for Solving Problem] The above-described problem can be solved by a thermal shock resistant ceramic characterized in that the ceramic is a dense sintered body comprising 1.5-6.5 % by weight of Li_2O , 1.0-10% by weight of MgO , 14-30% by weight of Al_2O_3 , and 58-83% by weight of SiO_2 in the oxide composition, and comprising low-expansion petalite and/or spodumene, and cordierite serving as a primary crystal phase.

[0009] Moreover, the above-described problem can be solved by a method of producing a thermal shock resistant ceramic, characterized by obtaining a dense sintered body by preparing a body having a composition of 30-75% by weight of lithium silicate raw material, 20-55% by weight of kaolin raw material, 1.5-10% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material, and 0-15% by weight in terms of SiO_2 of SiO_2 compound in addition to the SiO_2 component that is supplied by the above mentioned raw materials, forming the obtained body, and sintering the body at a temperature of 1,300°C or less.

[0010] In addition, the aforementioned thermal shock resistant ceramic can be specified by the composition comprising:

1.5-2.4% by weight of Li_2O , 5.0-10% by weight of MgO , 20-30% by weight of Al_2O_3 , and 58-73% by weight of SiO_2 in the oxide composition; 2.4-3.5% by weight of Li_2O , 2.0-7.0% by weight of MgO , 17-27% by weight of Al_2O_3 , and 63-78% by weight of SiO_2 also in the oxide composition; or 3.5-4.5% by weight of Li_2O , 1.0-4.0% by weight of MgO , 14-24% by weight of Al_2O_3 , and 68-83% by weight of SiO_2 also in the oxide composition.

[0011] Furthermore, more preferably the above-stated raw material composition in the method of producing the thermal shock resistant ceramic can be specified by: the composition of 30-45% by weight of lithium silicate raw material, 35-55% by weight of kaolin raw material, and 5.0-10% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material; the composition of 45-60% by weight of lithium silicate raw material, 25-45% by weight of kaolin raw

material, and 4.0-7.5% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material; or the composition of 60-75% by weight of lithium silicate raw material, 20-35% by weight of kaolin raw material, and 1.5-6.0% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material.

5 As the above-mentioned lithium silicate raw material, the petalite raw material or the spodumene raw material is more suitably used. [0012]

[Mode for Carrying out the Invention] The mode for producing the thermal shock resistant ceramic according to the present invention will next be described. In the present invention, first 10 of all, Li_2O , MgO , Al_2O_3 , and SiO_2 are indispensable as the oxide components. The raw materials from which these oxides are derived are not particularly limited herein, but as described later, lithium silicate raw material such as petalite, kaolin raw 15 material such as clay, or natural raw material such as talc or the like is preferable in terms of cost. In addition, the ceramic of the present invention comprises 1.5-6.5% by weight of Li_2O , 1.0-10% by weight of MgO , 14-30% by weight of Al_2O_3 , and 58-83% by weight of SiO_2 in terms of these oxides in the chemical 20 composition, and at the same time, the ceramic comprises one or both of petalite crystals and spodumene crystals that both are low expansion lithium silicate crystals, and low expansion cordierite crystals containing MgO as indispensable primary crystal phase in the crystal microstructure. The ceramic 25 consists of a sintered body that is so dense to the extent of having substantially no possibility of water leakage. In this case, the level of the denseness is 3.0% at the maximum in terms of water absorption, more preferably 1.0% at the maximum.

[0013] The thermal shock resistant ceramic of the present 30 invention is characterized in that the Li_2O and the MgO components coexist therein, and that the ceramic is a dense porcelain containing the petalite crystals and the cordierite crystals. While in the case of the conventional dense lithia ceramic that

was obtained by sintering the body produced by mixing the petalite raw material and 30-60% by weight of kaolin raw material, a porcelain having a coefficient of thermal expansion of the order of $15-40 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ as the best could be obtained, in the thermal shock resistant ceramic according to the present invention the coefficient of thermal expansion thereof can be reduced to the order of $6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ as a sufficiently dense porcelain as mentioned later.

[0014] Moreover, the oxide composition of the thermal shock resistant ceramic will next be specifically described. First, the ceramic having a composition of 1.5-2.4% by weight of Li_2O , 5.0-10% by weight of MgO , 20-30% by weight Al_2O_3 , and 58-73% by weight of SiO_2 has a coefficient of thermal expansion of about $10-15 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, but the ceramic is advantageous in terms of cost because the amount of Li_2O component can be reduced.

[0015] Second, the ceramic having a composition of 3.5-4.5% by weight of Li_2O , 1.0-4.0% by weight of MgO , 14-24% by weight of Al_2O_3 , and 68-83% by weight of SiO_2 is disadvantageous in terms of cost because of its high proportion in the composition, of comparatively expensive Li_2O component, but the ceramic has the advantage of excellent thermal shock resistance because its coefficient of thermal expansion can be decreased to about $6-8 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$.

[0016] Third, in the oxide composition that locates midway between the above-described compositions, from a composition of 2.4-3.5% by weight of Li_2O , 2.0-7.0% by weight of MgO , 17-27% by weight of Al_2O_3 , and 63-78% by weight of SiO_2 , a practical and thermal shock resistant ceramic having a good balance with cost can be obtained because the ceramic has a sufficiently low coefficient of thermal expansion.

[0017] These thermal shock resistant ceramics of the present invention described above in detail can be produced by use of the method of producing a thermal shock resistant ceramic which

is the other invention of the present invention, which will next be described. The mode for carrying out the invention will be described hereinafter. First of all, a body is prepared by mixing lithium silicate raw material, for instance, petalite raw material or spodumene raw material or the like, kaolin raw material, for instance, a raw material containing a great amount of, for instance, gairome clay or kaolin clay or the like, MgO compound raw material, for instance, talc, magnesite or the like, in addition single MgO, or manesium hydroxide or the like as the indispensable raw materials, and then adding SiO₂ compound raw materials such as for instance, silica stone, silica sand, or quartz or the like, if necessary.

[0018] In this case, it is important to mix 30-75% by weight of lithium silicate raw material, 20-55% by weight of kaolin raw material, and 1.5-10% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material.

[0019] Herein, when the amount of, for instance, the petalite raw material or the spodumene raw material, serving as the lithium silicate raw material is less than 30% by weight, a ceramic having a coefficient of thermal expansion of $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ or less is hardly obtained, and sintering at a sintering temperature mentioned below becomes difficult because of the raise of the sintering temperature. In addition, when the amount is more than 75% by weight, the sintering at the sintering temperature mentioned below in the sintering process becomes difficult because of the raise of the sintering temperature also in this case.

[0020] Moreover, when gairome clay serving as the kaolin raw material is less than 20% by weight, obtaining excellent forming performance for potter's wheel becomes difficult, and the occurrence of crack after forming cannot be entirely prevented. When the clay exceeds 55% by weight, sintering at the sintering temperature mentioned below becomes difficult, or a ceramic having a coefficient of thermal expansion of $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ or less can be

hardly obtained because of the increase of the refractoriness and the coefficient of thermal expansion.

[0021] In addition, when the MgO compound raw material such as talc or the like is out of the range of 1.5% by weight-10% by weight in terms of MgO, the refractoriness undesirably increases due to the raise of the proportion of the petalite raw material or the kaolin raw material.

[0022] Subsequently, the thus obtained body is formed into a proper-shaped body, followed by sintering at a sintering temperature of 1,300°C or less to thereby obtain a dense sintered body having a dense system in which there exists substantially no possibility of water leakage, for instance, a system of water-absorption of 3.0% or less, and having a coefficient of thermal expansion of $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ or less, more preferably $10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ or less.

[0023] The method of producing a ceramic according to the present invention enables the reduction of the sintering temperature for obtaining a sintered body having substantially no possibility of water leakage and the production of a ceramic having a low coefficient of thermal expansion by adding the kaolin raw material and the MgO raw material to the petalite as aforementioned, and adding the SiO_2 raw material thereto if necessary. It is inferred that Li_2O , MgO, Al_2O_3 , and SiO_2 in the raw material vitrify to thereby promote the sintering of the petalite, at the same time the mixed kaolin raw material and MgO raw material change into cordierite or quartz-based glass having a small coefficient of thermal expansion, and thereby the primary crystal phase is occupied by the petalite crystals (or the spodumene crystals) and the cordierite crystals ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$).

[0024] In the aforementioned composition, it is preferable to incorporate the other SiO_2 component in addition to the SiO_2 component supplied by each raw material such as the above-mentioned petalite raw material and kaolin raw material.

However, in this case, the amount of SiO_2 component to be mixed can be determined to correspond to the formation of the above-mentioned cordierite crystals, and the amount is sufficient within the range of 0-15% by weight in terms of SiO_2 . Moreover, 5 needless to say, a raw material having both the kaolin component and the SiO_2 component such as a pottery-stone raw material can be appropriately used.

[0025] Furthermore, according to the producing method of the present invention, it is possible to specifically determine the 10 composition of raw materials as follows by limiting the mixing proportions of other raw materials in accordance with the mixing proportion of the lithium silicate raw material. That is, first, the composition of 30-45% by weight of lithium silicate raw material, 35-55% by weight of kaolin raw material, 5.0-10% by 15 weight of in terms of MgO of MgO compound raw material gives a ceramic having a slightly high coefficient of thermal expansion of about $10-20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, but the composition has an advantage in terms of cost because of having a small proportion of comparatively expensive lithium silicate raw material therein.

20 [0026] Second, the composition of 60-75% by weight of lithium silicate raw material, 20-35% by weight of kaolin raw material, 1.5-6.0% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material is expensive in contrast to the first case, but the composition gives a ceramic that is suitable for the use of which severe thermal 25 shock resistance is required because it gives a sintered body having the lowest coefficient of thermal expansion.

[0027] Third, the composition of 45-60% by weight of lithium silicate raw material, 25-45% by weight of kaolin raw material, 4.0-7.5% by weight in terms of MgO of MgO compound raw material 30 gives a ceramic having the intermediate quality between the above first and second cases, for instance, a coefficient of thermal expansion of about $10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$.

[0028]

[Example] The present invention will next be described and illustrated by way of the test results shown in Table 1. Test bodies marked with a * sign in Table 1 are Comparative Examples, and the others are obtained based on the raw material proportions according to the producing method of the present invention. The chemical composition in the central column indicates the chemical component proportions calculated from the raw material proportions in the left column and indicated in % by weight.

[0029] Herein, widely available raw materials were used as the starting materials. The materials were mixed according to the raw material proportions shown in the table, wet-ground and mixed by use of a ball mill, followed by drying, and kneading to thereby obtain a body. The body was formed by means of pressure-throwing into a pan-shaped container having a diameter of about 15 cm, and evaluated as to the forming performance for the potter's wheel (pass: O sign, and fail: X sign in the table). Moreover, the body was pressed into a long-pole-shaped product of 10×10×60 mm to thereby obtain a test body for the following evaluation.

[0030] This test body was heated up to 1,200°C at a heating rate of 200°C/hr in the electric heating test furnace, and heated beyond 1,200°C at a heating rate decreased to 120°C/hr. Based on the assumption that a sufficiently dense sintered body was obtained when the water absorption of the sintered test body reached 3.0% or less, the temperature at that time was evaluated for the maximum sintering temperature and shown in Table 1. Furthermore, on the thus obtained test body, the coefficient of linear thermal expansion was determined by measuring the coefficient of thermal expansion within the range of from ordinary temperature to 500°C by use of a normal thermal expansion measuring and test meter.

A test body having an excellent forming performance for potter's wheel, a maximum sintering temperature of 1,300°C or less, and a coefficient of thermal expansion of $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ or less was rated as being excellent in the comprehensive evaluation (indicated

with a 0 sign in the table) .

[0031] The frit powder in the raw materials was obtained by the following method. Lithium carbonate, kaolin, and quartz powder were mixed such that the mixture had a chemical composition of $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, wet-ground and mixed by use of a ball mill, followed by drying, kneading, cutting them into fragments, sufficiently drying, then at 950°C sufficiently heating and sintering them. The obtained sintered product was again ground by use of a ball mill to obtain a frit powder.

[0032] As is apparent from the test results shown in Table 1, No.1 and NO.2 in the table are conventional bodies using the composition of petalite and kaolin, require a high temperature of $1,350^\circ\text{C}$ to perform dense-sintering, and do not have a low coefficient of thermal expansion. Each of No.3-No.5 in the table has an adjusted composition so that the added kaolin can change into the petalite component by use of the above-mentioned frit powder, can produce a ceramic having a low coefficient of thermal expansion, but is found not to substantially reduce the sintering temperature.

[0033] Each of No.6-No.8 in the table is a sample of kaolin raw material proportion that is less than 20%, and seems to be sufficiently applicable to a product to which a forming method using a mold such as a pressing method can be applied. However, these compositions are not suitable for a commodity, for instance, tableware in the application area of the present invention because these compositions have poor forming performance for potter's wheel though the throwing method is generally applied to produce the commodity.

[0034] No.9-No.21 in the table are based on the composition according to the present invention. These examples revealed the following:

(1) The addition of proper amounts of SiO_2 , Al_2O_3 , and MgO to the petalite can reduce the sintering temperature for densifying

the ceramic without using the frit prepared from lithium carbonate by spending a great number of man-hours, and at the same time can suppress the increase of the coefficient of thermal expansion. This seems to be because the addition of SiO_2 , Al_2O_3 , and MgO to the petalite brings about the formation of low-temperature-melting glass to thereby accelerate the sintering of the petalite, and simultaneously the components of SiO_2 , Al_2O_3 , and MgO form primarily the cordierite crystals having a low coefficient of thermal expansion. Accordingly, it is preferable to incorporate the components of SiO_2 , Al_2O_3 , and MgO in proportions that are closely analogous to the composition of the cordierite.

[0035] (2) When the proportion of petalite is within the range of 30-85% by weight, the coefficient of thermal expansion can be maintained at $20 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ or less, the sintering temperature can be reduced to nearly $1,300^\circ\text{C}$ or less, and sintering by use of a typical kiln that is used for sintering tiles or the like becomes possible. Particularly, when the proportion is about 50-70% by weight, the sintering temperature can be reduced to the lowest, and the temperature therein can become approximately 100°C lower than in the case of the conventional lithia ceramic. In addition, when the sintering at the highest temperature of $1,300^\circ\text{C}$ is done, a dense ceramic having a water absorption of 1% or less can be obtained.

[0036] (3) When the petalite is less than 30% by weight (for instance, as in No.22 in the table), the proportions of SiO_2 and Al_2O_3 relatively increase, thereby these components become dominant in the sintering action, and the simultaneous attainment of sintering at a low temperature for the densification of ceramics and of obtaining a ceramic having a low coefficient of thermal expansion becomes difficult. When the petalite exceeds 75% by weight, the proportion of the kaolin raw material delivering the forming performance for potter's wheel relatively decreases, and

thereby there occurs the difficulty of throwing. Therefore, the composition thereof falls outside the most preferable range.
[0037]

[Effect of the Invention] According to the thermal shock
5 resistant ceramic of the present invention, a dense and excellent thermal-shock-resistant ceramic having low thermal expansion properties can be obtained because particularly the crystals of lithia silicate and cordierite coexistent therein. Moreover, according to the producing method, without using the raw material
10 requiring a large number of man-hours for production such as lithium carbonate, inexpensive natural raw materials can be sintered at a low sintering temperature of 1,300°C or less into a sufficiently dense sintered body having a water absorption of, for instance, 3.0% or less, and having high general versatility;
15 and in addition, the producing method has the remarkable effect of providing a method of producing a practicable and thermal shock resistant ceramic having forming performance for potter's wheel. Therefore, the present invention has extremely great industrial value because of providing a thermal shock resistant ceramic in
20 which long existing problems were solved and a method of producing the same.

[0038]

[Table 1]

| Test body No. | Raw material proportions(wt.%) | | | | | | Chemical composition (wt.%) | | | | Evaluation | | | |
|---------------|--------------------------------|-------------|--------|------|---------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------------|------|-------------------|----------------------------------|---|----------------------|--------------------------|
| | Petalite raw material | Frit powder | Kaolin | Talc | Quartz powder | Magnesium hydroxide | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | Li ₂ O | Maximum sintering temperature °C | Thermal expansion co-efficient 10 ⁻⁷ /°C | Throwing performance | Comprehensive evaluation |
| *1 | 50 | - | 50 | - | - | - | 67.1 | 30.2 | - | 2.7 | 1350 | 25 | O | X |
| *2 | 70 | - | 30 | - | - | - | 71.9 | 24.5 | - | 3.6 | 1360 | 15 | O | X |
| *3 | - | 18.2 | 30 | - | 51.5 | - | 78.5 | 16.6 | - | 4.9 | 1370 | 4 | O | X |
| *4 | 66.7 | 6.1 | 10 | - | 17.2 | - | 78.5 | 16.6 | - | 4.9 | 1360 | 2 | X | X |
| *5 | 52.9 | 8.6 | 13.5 | 0.7 | 23.9 | 0.4 | 78.3 | 16.2 | 0.5 | 4.8 | 1330 | 4 | X | X |
| *6 | 86.7 | - | 10 | 1.9 | - | 1.4 | 75.4 | 18.7 | 1.6 | 4.3 | 1300 | 5 | X | X |
| *7 | 80 | - | 15 | 5.0 | - | - | 74.7 | 19.7 | 1.6 | 4.0 | 1310 | 7 | X | X |
| *8 | 75 | - | 10 | 5.0 | 10 | - | 78.0 | 16.6 | 1.6 | 3.8 | 1300 | 6 | X | X |
| 9 | 75 | - | 20 | 2.3 | - | 2.7 | 72.2 | 20.9 | 3.2 | 3.7 | 1280 | 7 | O | O |
| 10 | 70 | - | 20 | 7.0 | 3.0 | - | 74.0 | 20.1 | 2.3 | 3.5 | 1270 | 8 | O | O |
| 11 | 60 | - | 30 | 6.0 | - | 4.0 | 68.6 | 23.2 | 5.0 | 3.2 | 1260 | 9 | O | O |
| 12 | 60 | - | 25 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 70.7 | 20.9 | 5.3 | 3.1 | 1240 | 8 | O | O |
| 13 | 56 | - | 35 | - | - | 9.0 | 65.6 | 24.6 | 6.8 | 3.0 | 1280 | 11 | O | O |
| 14 | 59 | - | 35 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 68.2 | 23.8 | 5.5 | 2.7 | 1270 | 9 | O | O |
| 15 | 47.5 | - | 40 | 7.5 | - | 5.0 | 65.3 | 25.5 | 6.7 | 2.5 | 1270 | 10 | O | O |
| 16 | 45 | - | 40 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 67.0 | 25.1 | 5.5 | 2.4 | 1280 | 9 | O | O |
| 17 | 45 | - | 35 | 10 | 10 | 5.0 | 69.5 | 21.8 | 6.4 | 2.3 | 1270 | 8 | O | O |
| 18 | 40 | - | 45 | 10 | - | 5.0 | 64.5 | 26.6 | 7.3 | 2.2 | 1290 | 9 | O | O |
| 19 | 33.5 | - | 50 | 9.5 | - | 7.0 | 62.9 | 26.5 | 8.8 | 1.8 | 1300 | 10 | O | O |
| 20 | 30 | - | 50 | 5.0 | 5.0 | 10 | 61.3 | 27.5 | 9.5 | 1.7 | 1290 | 12 | O | O |
| 21 | 30 | - | 55 | 10 | 5.0 | 5.0 | 62.7 | 27.7 | 8.1 | 1.6 | 1300 | 13 | O | O |
| *22 | 20.5 | - | 65 | 11 | - | 8.5 | 57.7 | 30.6 | 10.6 | 1.1 | 1330 | 12 | O | X |
| 23 | 75** | - | 20 | 2.0 | - | 3.0 | 61.4 | 29.6 | 2.8 | 6.2 | 1300 | 6 | O | O |
| 24 | 62** | - | 30 | 3.0 | - | 5.0 | 58.4 | 30.6 | 5.7 | 5.3 | 1280 | 11 | O | O |

Notes: The number marked with a ** sign in the column of petalite raw material indicates the proportion of spodumene raw material.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-53460

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 4 B 35/19 | | | C 0 4 B 35/18 | A |
| // A 4 7 J 27/00 | 1 0 7 | | A 4 7 J 27/00 | 1 0 7 |
| 36/04 | | | 36/04 | |

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 6 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平8-206066 | (71) 出願人 | 596114831 有限会社水野技研 愛知県常滑市原松町1丁目15番地 |
| (22) 出願日 | 平成8年(1996) 8月5日 | (72) 発明者 | 水野 福三 愛知県常滑市新開町1丁目111番地 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 名嶋 明郎 (外2名) |

(54) 【発明の名称】 耐熱衝撃性セラミックスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】緻密で低熱膨張特性を有する耐熱衝撃性に優れたセラミックス、および従来より低い焼成温度で緻密に焼成でき、コストの安価な原料を用いることが可能となる耐熱衝撃性セラミックスの製造方法を提供する。

【解決手段】30～75重量%のリチウム珪酸塩原料、20～55重量%のカオリン原料、MgOに換算して1.5～10重量%のMgO化合物原料、および前記各原料から供給されるSiO₂成分の他にSiO₂に換算して0～15重量%のSiO₂化合物を配合した素地を調製し、成形して、高くても1300℃の焼成温度で焼成することにより吸水率は3.0%以下の焼結物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化物組成で Li_2O を1.5～6.5重量%、 MgO を1.0～10重量%、 Al_2O_3 を14～30重量%、および SiO_2 を58～83重量%含み、主結晶相として低膨張性のベタライトおよびスポジューメンの一方またはその両方とコーディライトとを含む緻密な焼結体であることを特徴とする耐熱衝撃性セラミックス。

【請求項2】酸化物組成で Li_2O を1.5～2.4重量%、 MgO を5.0～10重量%、 Al_2O_3 を20～30重量%、および SiO_2 を58～73重量%含む請求項1記載の耐熱衝撃性セラミックス。

【請求項3】酸化物組成で Li_2O を2.4～3.5重量%、 MgO を2.0～7.0重量%、 Al_2O_3 を17～27重量%、および SiO_2 を63～78重量%含む請求項1記載の耐熱衝撃性セラミックス。

【請求項4】酸化物組成で Li_2O を3.5～4.5重量%、 MgO を1.0～4.0重量%、 Al_2O_3 を14～24重量%、および SiO_2 を68～83重量%含む請求項1記載の耐熱衝撃性セラミックス。

【請求項5】30～75重量%のリチウム珪酸塩原料、20～55重量%のカオリン原料、 MgO に換算して1.5～10重量%の MgO 化合物原料、および前記各原料から供給される SiO_2 成分の他に SiO_2 に換算して0～15重量%の SiO_2 化合物を配合した素地を調製し、成形して、最高温度1300℃で焼成することにより緻密な焼結体を得ることを特徴とする耐熱衝撃性セラミックスの製造方法。

【請求項6】リチウム珪酸塩原料が30～45重量%、カオリン原料が35～55重量%、 MgO 化合物原料が MgO に換算して5.0～10重量%である請求項5記載の耐熱衝撃性セラミックスの製造方法。

【請求項7】リチウム珪酸塩原料が45～60重量%、カオリン原料が25～45重量%、 MgO 化合物原料が MgO に換算して4.0～7.5重量%である請求項5記載の耐熱衝撃性セラミックスの製造方法。

【請求項8】リチウム珪酸塩原料が60～75重量%、カオリン原料が20～35重量%、 MgO 化合物原料が MgO に換算して1.5～6.0重量%である請求項5記載の耐熱衝撃性セラミックスの製造方法。

【請求項9】前記リチウム珪酸塩原料がベタライト原料またはスポジューメン原料である請求項5から8のいずれかに記載の耐熱衝撃性セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、急加熱、急冷却などの急激な温度変化に対する耐久性を有する耐熱衝撃性セラミックスおよびその製造方法に関するものであって、特に、電子レンジやガスレンジの直火加熱に耐え、かつ食品の冷凍保存などの耐熱食器または調理器として

利用される緻密な耐熱衝撃性セラミックスに関する。

【0002】

【従来の技術】このような急加熱、急冷却などの急激な温度変化に対する耐久性を要求される耐熱食器または調理器に用いられるセラミックスとして、熱膨張係数の低いベタライト($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$)結晶またはスポジューメン($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)結晶を主成分とした、いわゆるリチアセラミックスがある。この種のリチアセラミックスは、ベタライト原料とカオリン原料を混合した素地を用いるのが普通であり、カオリン原料は、30～60重量%の範囲で、コスト、成形性を優先するときには増量し、熱膨張係数を低下させたいときは減量するなど調節される。

【0003】このようなベタライト原料とカオリン原料を混合した素地を十分に焼結して、例えば吸水率が3.0%以下になる緻密なリチアセラミックスとするには、1350℃以上の高温焼成が必要となる。ところが、このような高温焼成が可能な焼成炉の場合、炉の建設費や加熱燃料費が割高となる他、焼成棚炉材、柱炉材、台板セッターなど窯道具も高価な材料を使用しなければならず、運転経費が増大するという問題があった。さらに、このようにして得られるリチアセラミックスの熱膨張係数は $15 \sim 40 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 程度で、一般陶磁器の1/2以下ではあるものの、さらなる耐熱衝撃性の向上、改良が望まれていた。

【0004】前記焼成温度に関しては、1300℃以下の焼成が可能であるタイル用、衛生陶器用、または一般陶器用の焼成炉を利用する試みがなされているが、吸水率が4%以上のセラミックスしか得られず、吸水性が大きいため表面に釉薬を施して耐水性を補強し、さらに強度の不足は器物の肉厚を大きくするなどして補う手段を採用した器物、例えば「土鍋」と言われているようなものが実用化されている。しかし、使用中に釉薬のクラック部分から漏水したり、透過水が加熱時に膨張して破損する事故が生じることもあり、大きな熱容量を利用した鍋料理のような特定の調理に用いられる程度で、広く応用できなかった。

【0005】また、前記ベタライトとカオリンとを原料として得られる緻密なセラミックスの熱膨張係数を低下させる改良も行われた。例えば、原料に炭酸リチウム(Li_2CO_3)と石英を添加してカオリン原料を低熱膨張係数のベタライトやスポジューメンに変化させることを意図したものであるが、この場合には、単味の炭酸リチウムを含む素地が成形用の石膏型を浸食して寿命を短くする、あるいは焼成後に膨れが発生するなどの不都合が生じた。

【0006】さらに、それらの改良として、炭酸リチウムと石英などの所定比率の混合物を仮焼して固形物とし、これを再粉砕してフリットとして用いる技術も開発されたが、炭酸リチウムそのものが高価であることに加

え、仮焼熱処理と粉碎処理のコストがかかるので、著しく高価格になるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するためになされたものであり、緻密で低熱膨張特性を有する耐熱衝撃性に優れたセラミックスを提供するとともに、従来より低い焼成温度で緻密に焼成でき、コストの安価な原料を用いることが可能となる耐熱衝撃性セラミックスの製造方法を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記の問題は、酸化物組成で Li_2O を1.5～6.5重量%、 MgO を1.0～10重量%、 Al_2O_3 を14～30重量%、および SiO_2 を58～83重量%含む、主結晶相として低膨張性のベタライトおよびまたはスポジューメンとコーディライトを含む緻密な焼結体であることを特徴とする耐熱衝撃性セラミックス、により解決することができる。

【0009】また、上記の問題は、30～75重量%のリチウム珪酸塩原料、20～55重量%のカオリン原料、 MgO に換算して1.5～10重量%の MgO 化合物原料、および前記各原料から供給される SiO_2 成分の他に SiO_2 に換算して0～15重量%の SiO_2 化合物を配合した素地を調製し、成形して、高くても1300℃の焼成温度で焼成することにより緻密な焼結体を得ることを特徴とする耐熱衝撃性セラミックスの製造方法、によって解決することができる。

【0010】なお、上記した耐熱衝撃性セラミックスにおいて、酸化物組成で Li_2O を1.5～2.4重量%、 MgO を5.0～10重量%、 Al_2O_3 を20～30重量%、および SiO_2 を58～73重量%含む成分組成、あるいは同じく酸化物組成で Li_2O を2.4～3.5重量%、 MgO を2.0～7.0重量%、 Al_2O_3 を17～27重量%、および SiO_2 を63～78重量%含む成分組成、あるいは同じく酸化物組成で Li_2O を3.5～4.5重量%、 MgO を1.0～4.0重量%、 Al_2O_3 を14～24重量%、および SiO_2 を68～83重量%含む成分組成に具体化することができる。

【0011】また、上記した耐熱衝撃性セラミックスの製造方法の原料配合割合において、リチウム珪酸塩原料が30～45重量%、カオリン原料が35～55重量%、 MgO 化合物原料が MgO に換算して5.0～10重量%である配合、あるいはリチウム珪酸塩原料が45～60重量%、カオリン原料が25～45重量%、 MgO 化合物原料が MgO に換算して4.0～7.5重量%である配合、あるいはリチウム珪酸塩原料が60～75重量%、カオリン原料が20～35重量%、 MgO 化合物原料が MgO に換算して1.5～6.0重量%である配合によって、より好ましく具体化することができる。なお、前記のリチウム珪酸塩原料として、ベタライト原

料またはスポジューメン原料がより適切に適用される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の耐熱衝撃性セラミックスの実施形態について説明すると、本発明では、先ず酸化物成分として、 Li_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 および SiO_2 を必須成分とする。ここでこれら酸化物が由来する原料を特に限定するものではないが、後記のように、ベタライトのようなリチウム珪酸塩原料、粘土などのカオリン原料、あるいはタルクなどの天然原料がコスト面から好ましい。さらに、本発明では、化学組成においてこれら酸化物換算で、 Li_2O を1.5～6.5重量%、 MgO を1.0～10重量%、 Al_2O_3 を14～30重量%、および SiO_2 を58～83重量%含むとともに、結晶微構造では、低膨張性のリチウム珪酸塩結晶であるベタライト結晶とスポジューメン結晶の一方またはその双方と、 MgO を含む低膨張性のコーディライト結晶とを必須の主結晶相として含む、実質的に漏水のおそれのない程度に緻密な焼結体からなるセラミックスである。この場合、緻密さの程度は吸水率を尺度とすると、最大3.0%であり、好ましくは最大1.0%である。

【0013】本発明の耐熱衝撃性セラミックスでは、 Li_2O と MgO 成分が共存し、ベタライト結晶等とコーディライト結晶とを含む緻密な磁器であるところに特徴があり、従来のベタライト原料と30～60重量%のカオリン原料を混合した素地を焼結した緻密なリチアセラミックスでは、熱膨張係数は $15\sim40\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 程度のものしか得られなかったのに対して、後記のように、十分に緻密な磁器として $6\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 程度にまで低下させることができる。

【0014】また、この耐熱衝撃性セラミックスの酸化物組成において、次のように具体化すると、先ず第1に、 Li_2O を1.5～2.4重量%、 MgO を5.0～10重量%、 Al_2O_3 を20～30重量%、および SiO_2 を58～73重量%含む成分組成のものは、熱膨張係数は $10\sim15\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 程度であるが、 Li_2O 成分を少なくできるので、コスト面で利点がある。

【0015】第2に、 Li_2O を3.5～4.5重量%、 MgO を1.0～4.0重量%、 Al_2O_3 を14～24重量%、および SiO_2 を68～83重量%含む成分組成のものは、比較的高価な Li_2O 成分の配合比率が高いので、コスト面の不利が生じるが、熱膨張係数は $6\sim8\times10^{-7}/^\circ\text{C}$ 程度まで低下させることができ、耐熱衝撃性に優れるという利点が得られる。

【0016】また第3に、上記の中間に位置する酸化物組成で Li_2O を2.4～3.5重量%、 MgO を2.0～7.0重量%、 Al_2O_3 を17～27重量%、および SiO_2 を63～78重量%含む成分組成のものは、十分に低い熱膨張係数によりコストとバランスのとれた実用的な耐熱衝撃性セラミックスが得られる。

【0017】以上詳細に説明した本発明の耐熱衝撃性セラミックスは、次に説明する、本発明の他の発明である耐熱衝撃性セラミックスの製造方法によって製造することができる。ここにその実施形態について説明すると、先ず、リチウム珪酸塩原料、例えばベタライト原料またはスポジューメン原料などと、カオリン原料、例えば、蛙目粘土、カオリン粘土など粘土鉱物を多く含有するものと、MgO化合物原料、例えばタルク、マグネサイトなどの他、MgO単体のもの、または水酸化マグネシウムなどを必須原料とし、必要に応じてSiO₂化合物原料、例えば、珪石、珪砂、石英などの原料を配合して素地を調製する。

【0018】この場合、リチウム珪酸塩原料として30～75重量%、カオリン原料として20～55重量%、MgO化合物原料をMgOに換算して1.5～10重量%配合することが重要である。

【0019】そして、ここでリチウム珪酸塩原料として、例えばベタライト原料またはスポジューメン原料などが30重量%未満では熱膨張係数が $20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下のものが得られにくく、また焼成火度が上昇し下記の焼成温度で焼成できなくなる。また、75重量%を超えると、この場合も焼成火度が上昇し、焼成工程で下記の焼成温度で焼成できなくなる。

【0020】また、カオリン原料として、蛙目粘土が20重量%未満では、ロクロ成形性の確保および成形後のクラック発生の防止などが不十分となり、また55重量%を超えるときには、耐火度と熱膨張係数が上昇するので、下記の焼成温度で焼成できなくなるか、熱膨張係数が $20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下のものが得られにくい。

【0021】さらに、タルクなどのMgO化合物原料が、MgOに換算して1.5重量%～10重量%の範囲外の場合には、ベタライト原料またはカオリン原料の比率が増加するなどして耐火度が上昇して好ましくない。

【0022】次に、以上のように得られた素地を、適宜な形状に成形してから、高くても1300℃の焼成温度で焼成することにより、実質的に漏水のおそれのない緻密な組織、例えば吸水率が高くとも3.0%までの組織であって、熱膨張係数が $20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $10 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下の緻密な焼結体を得ることができる。

【0023】本発明の製造方法では、上記したようにベタライトにカオリン原料とMgO原料を加え、必要に応じてSiO₂原料を加えることにより、実質的に漏水のおそれのない焼結体得られる焼成温度を低下させ、かつ熱膨張係数を低い値としたセラミックスを得ることができる。これは、原料中のLi₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂などがガラス化してベタライトの焼結を促進するとともに、配合されたカオリン原料とMgO原料とが熱膨張係数の小さなコーディライトや石英系ガラスに変化し、主結晶相がベタライト結晶（またはスポジュー

ーメン結晶）とコーディライト結晶（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）とによって占められるからである、と推測される。

【0024】なお、上記の配合において、前記ベタライト原料、カオリン原料など各原料から供給されるSiO₂成分の他に別途のSiO₂成分を配合するのが好ましいが、この場合のSiO₂成分の配合量は、前記のコーディライト結晶の生成に対応するよう選定すればよく、SiO₂に換算して0～15重量%の範囲で充分である。また、陶石原料のように、カオリン成分とSiO₂成分とを併せ有する原料を適宜応用することもできるのと言うまでもない。

【0025】また、本発明の製造方法では、リチウム珪酸塩原料の配合割合に応じて他の原料の配合割合を次のように限定して具体化することができる。つまり、第1に、リチウム珪酸塩原料が30～45重量%、カオリン原料が35～55重量%、MgO化合物原料がMgOに換算して5.0～10重量%である配合の場合は、熱膨張係数は $10 \sim 20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 程度で若干高めとなるものの、比較的高価なリチウム珪酸塩原料の配合割合が少なく、コスト面で利点がある。

【0026】第2に、リチウム珪酸塩原料が60～75重量%、カオリン原料が20～35重量%、MgO化合物原料がMgOに換算して1.5～6.0重量%である配合の場合は、第1の場合と反対にコスト面で効果になる反面、熱膨張係数が最も低い焼結体得られ、厳しい耐熱衝撃性を要求される用途に好適なセラミックスが得られる。

【0027】第3に、リチウム珪酸塩原料が45～60重量%、カオリン原料が25～45重量%、MgO化合物原料がMgOに換算して4.0～7.5重量%である配合の場合は、上記第1と第2の場合の中間の品質、例えば、 $10 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 前後の熱膨張係数を持つセラミックスが得られる。

【0028】

【実施例】次に、表1に示す試験結果に基づいて本発明を詳細に説明する。表1において、試験体Noに*印の付されたものは、比較例を示し、他は本発明の製造方法に係る原料配合割合に基づくものである。また、中央欄の化学組成は、左欄の原料配合割合から計算で求められる化学成分組成を重量%で表示したものである。

【0029】ここで、使用原料は通常入手できるものを用い、表の原料配合割合に従い配合し、ボールミルで湿式粉碎混合した後、乾燥、混練して素地を調製した。この素地を加圧ロクロ成形により直径約15cmの鍋状容器を成形して、ロクロによる成形性の良（表中の表示○印）否（表中の表示×印）を判定した。また、 $10 \times 10 \times 60\text{mm}$ の長柱体にプレス成形して、次の評価のための試験体とした。

【0030】この試験体について、電気加熱試験炉にて

1200℃までは200℃/hrの昇温速度で加熱し、1200℃以上では120℃/hrに昇温速度を低下させて加熱して、焼結した試験体の吸水率が3.0%以下に到達したときに十分な緻密な焼結体が得られたとして、そのときの温度をもって、表1中の最高焼成温度とした。また、かくして得られた試験体について、通常の熱膨張測定試験機により、常温から500℃の範囲での熱膨張率を測定して線熱膨張係数を求めた。そして、これらロクロ成形性、最高焼成温度が1300℃以下、熱膨張係数が $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下を総合評価で良好（表中の表示○印）とした。

【0031】なお、原料中のフリット粉末は以下の方法により調製したものである。炭酸リチウムとカオリンと石英粉末とを化学組成が $4\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ となるように配合したものを、ボールミルで湿式粉碎混合した後、乾燥、混練して小片に切断して十分に乾燥してから950℃の温度で十分に加熱焼結した。これを再度ボールミルで微粉碎してフリット粉末を得た。

【0032】以上の試験結果を示す表1によれば、先ず、表中No1、No2は、従来の一般的なもので、ベタライトとカオリンを用いた配合であるが、緻密な焼成には1350℃の高温を要し、低い熱膨張係数が得られない。表中No3～No5は、上記のフリット粉末を用いて添加カオリンがベタライト組成に変化できるように成分調製したものであり、低熱膨張係数のセラミックスが得られるが、焼成温度があまり下がらないことが分かる。

【0033】また、表中No6～No8は、カオリン原料の配合割合が20%未満の事例であり、プレス成形法のような金型を用いる成形方法が採用できる製品には充分応用可能とは思われるが、本発明の応用分野の商品である、例えば食器類においては、ロクロ成形法が一般的であるから、ロクロ成形性に難点があるこれら配合は好適ではないことになる。

【0034】表中No9～No21は、本発明の配合割合のよるものであり、これらから以下のことが判明した。

(1) 炭酸リチウムから工数をかけて調製したフリットなどを使用することなく、ベタライトに SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO の適量を添加すると緻密化の焼成温度を下げることもできるとともに、熱膨張係数を低く抑えることができる。この理由は、ベタライトに SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO などが加わると低温溶融のガラスが形

成されてベタライトの焼結が促進されるとともに、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 成分が主として熱膨張係数の小さなコーディライト結晶を形成するからであろうと思われる。従って、当初の SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 成分の比率は、コーディライトの組成に近似させておくのが好ましい。

【0035】(2) ベタライトの割合が30～85重量%の範囲で、熱膨張係数を $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下に維持し、焼成温度をほぼ1300℃以下にすることができ、タイル等の焼成に用いられる一般の焼成炉での焼成が可能となる。特に、50～70重量%前後において焼成温度を最低にすることができ、従来のリチアセラミックスの場合よりも約100℃だけ低くすることができる。そして、最高1300℃の焼成を行えば、吸水率が1%以下の緻密なセラミックスを得ることもできる。

【0036】(3) ベタライトが30重量%未満になると（例えば、表中のNo22のように）、相対的に SiO_2 、 Al_2O_3 などの比率が高まるので、これらが焼結作用を支配することとなり、低温度での緻密化のための焼成と低い熱膨張係数とが両立するのは困難となる。なお、ベタライトが75重量%を超えると、相対的にロクロ成形性を発現しているカオリン原料の比率が低下するので、ロクロ成形の困難が生じるから、最も好ましい範囲からは外れることになる。

【0037】

【発明の効果】本発明の耐熱衝撃性セラミックスによれば、特にリチア珪酸塩とコーディライトの結晶が共存しているので、緻密で低熱膨張特性を有する耐熱衝撃性に優れたセラミックスを提供する。また、その製造方法によれば、炭酸リチウムのような製造工数のかかる原料を使用することなく、コストの安価な天然原料を用いながら、低い1300℃以下の焼成温度で十分に緻密で、例えば吸水率3.0%以下の汎用性の高い焼結体に焼成でき、かつ、ロクロ成形性を備えた実用的な耐熱衝撃性セラミックスの製造方法を提供するという優れた効果がある。よって本発明は従来の問題点を解消した耐熱衝撃性セラミックスおよびその製造方法として、その工業的価値が極めて大なるものがある。

【0038】

【表1】

| 試験体 No. | 原料配合割合 (重量%) | | | | | | 化学組成 (重量%) | | | | 評 価 | | | |
|------------|-----------------|----------------|----------------|---------|----------|---------------------------|------------------|--------------------------------|------|-------------------|---------------------|---|---------------|----------|
| | ベタ ライト原 料 | フリ ット 粉末 | カオ リン 原料 | タル ク | 石英 粉末 | 水酸 化マ グネ シウ ム | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | Li ₂ O | 最高 焼成 温度 ℃ | 熱膨 張係 数 10 ⁻⁷ /℃ | ロク 成 形性 | 総合 判定 |
| * 1 | 50 | - | 50 | - | - | - | 67.1 | 30.2 | - | 2.7 | 1350 | 25 | ○ | × |
| * 2 | 70 | - | 30 | - | - | - | 71.9 | 24.5 | - | 3.6 | 1360 | 15 | ○ | × |
| * 3 | - | 18.2 | 30 | - | 51.5 | - | 78.5 | 16.6 | - | 4.9 | 1370 | 4 | ○ | × |
| * 4 | 68.7 | 6.1 | 10 | - | 17.2 | - | 78.5 | 16.6 | - | 4.9 | 1360 | 2 | × | × |
| * 5 | 52.9 | 8.6 | 13.5 | 0.7 | 23.9 | 0.4 | 78.3 | 16.2 | 0.5 | 4.8 | 1330 | 4 | × | × |
| * 6 | 86.7 | - | 10 | 1.9 | - | 1.4 | 75.4 | 18.7 | 1.6 | 4.3 | 1300 | 5 | × | × |
| * 7 | 80 | - | 15 | 5.0 | - | - | 74.7 | 18.7 | 1.6 | 4.0 | 1310 | 7 | × | × |
| * 8 | 75 | - | 10 | 5.0 | 10 | - | 78.0 | 16.6 | 1.6 | 3.8 | 1300 | 6 | × | × |
| 9 | 75 | - | 20 | 2.3 | - | 2.7 | 72.2 | 20.9 | 3.2 | 3.7 | 1280 | 7 | ○ | ○ |
| 10 | 70 | - | 20 | 7.0 | 3.0 | - | 74.0 | 20.1 | 2.3 | 3.5 | 1270 | 8 | ○ | ○ |
| 11 | 60 | - | 30 | 6.0 | - | 4.0 | 68.6 | 23.2 | 5.0 | 3.2 | 1260 | 9 | ○ | ○ |
| 12 | 60 | - | 25 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 70.7 | 20.9 | 5.3 | 3.1 | 1240 | 8 | ○ | ○ |
| 13 | 56 | - | 35 | - | - | 9.0 | 65.6 | 24.6 | 6.8 | 3.0 | 1280 | 11 | ○ | ○ |
| 14 | 59 | - | 35 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 68.2 | 23.8 | 5.5 | 2.7 | 1270 | 9 | ○ | ○ |
| 15 | 47.5 | - | 40 | 7.5 | - | 5.0 | 66.3 | 25.5 | 6.7 | 2.5 | 1270 | 10 | ○ | ○ |
| 16 | 45 | - | 40 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 67.0 | 25.1 | 5.5 | 2.4 | 1280 | 9 | ○ | ○ |
| 17 | 45 | - | 35 | 10 | 10 | 5.0 | 69.5 | 21.8 | 6.4 | 2.3 | 1270 | 8 | ○ | ○ |
| 18 | 40 | - | 45 | 10 | - | 5.0 | 64.5 | 28.6 | 7.3 | 2.2 | 1290 | 9 | ○ | ○ |
| 19 | 33.5 | - | 50 | 9.5 | - | 7.0 | 62.9 | 26.5 | 8.8 | 1.8 | 1300 | 10 | ○ | ○ |
| 20 | 30 | - | 50 | 5.0 | 5.0 | 10 | 61.3 | 27.5 | 9.5 | 1.7 | 1290 | 12 | ○ | ○ |
| 21 | 30 | - | 55 | 10 | 5.0 | 5.0 | 62.7 | 27.7 | 8.1 | 1.6 | 1300 | 13 | ○ | ○ |
| * 22 | 20.5 | - | 65 | 11 | - | 8.5 | 57.7 | 30.6 | 10.6 | 1.1 | 1330 | 12 | ○ | × |
| 23 | 75** | | 20 | 2.0 | - | 3.0 | 61.4 | 28.6 | 2.8 | 6.2 | 1300 | 6 | ○ | ○ |
| 24 | 62** | | 30 | 3.0 | - | 5.0 | 58.4 | 30.6 | 5.7 | 5.3 | 1280 | 11 | ○ | ○ |

注 ベタライト原料の欄中で**印はスポジューメン原料を示す。